

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/103149 A1

(51) 国際特許分類: C08L 67/00, C08J 3/12, 9/04

Kazunori) [JP/JP]; 〒6540035 兵庫県神戸市須磨区中島町 2-5-19 Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007220

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外(ASAHI, Sohta et al.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 N S ビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 14 日 (14.04.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-129600 2004 年 4 月 26 日 (26.04.2004) JP
特願2005-003362 2005 年 1 月 11 日 (11.01.2005) JP

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 砂川 武宣 (SUNAGA, Takenobu) [JP/JP]; 〒5610872 大阪府豊中市寺内 2-2-6-133 Osaka (JP). 中西 靖 (NAKANISHI, Yasushi) [JP/JP]; 〒6550854 兵庫県神戸市垂水区桃山台 1-20-48 Hyogo (JP). 植田 貴志 (UEDA, Takashi) [JP/JP]; 〒6750301 兵庫県加古川市志方町大澤 1131 Hyogo (JP). 武田 義規 (TAKEDA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒6512113 兵庫県神戸市西区伊川谷町有瀬 1134-5 Hyogo (JP). 三枝 一範 (SAEGUSA,

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THICKENER FOR THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN AND THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN COMPOSITION WHEREIN SUCH THICKENER IS BLENDED

(54) 発明の名称: 熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびこれを配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is a thickener for thermoplastic polyester resins which is obtained by coating 100 parts by weight of polymer particles produced by suspension polymerization and having a glass transition temperature of not less than 60°C and a volume mean diameter of 50-500 μm with 0.5-30 parts by weight of an emulsion polymer produced by emulsion polymerization. Such a thickener for thermoplastic polyester resins is characterized in that the polymer particles produced by suspension polymerization are reactive with thermoplastic polyester resins. Also disclosed are a thermoplastic polyester resin composition and a molded body.

(57) 要約: 本発明は、懸濁重合により製造したガラス転移温度が 60°C 以上で体積平均粒子径が 50~500 μm の範囲である重合体粒子 100 重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体 0.5~30 重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、並びに熱可塑性ポリエステル樹脂組成物、成形体に関する。

WO 2005/103149 A1

明 細 書

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびこれを配合してなる熱可塑性 ポリエステル樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、射出成形、特に異型、ボード、パイプなどの押出成形における成形加工性改良のための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、及びそれを含む成形加工性に優れた熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

背景技術

- [0002] 熱可塑性ポリエステル樹脂は透明性、機械的特性、ガスバリアー性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、ボトル等の包装材料を中心に種々の分野で広く利用されている。特に最近、表面性を活かし、シート、フィルム、異型押出等の押出用途への検討がなされている。
- [0003] 一方、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きいとため、融点以上の温度領域で実施される射出成形、押出成形等の熔融加工においては、熔融粘度が低く不利である。
- [0004] 熱可塑性ポリエステル樹脂の成形加工性の向上を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤(増粘剤)として配合する検討がなされてきた。
- [0005] 例えば、特開平1-268761号公報には熱可塑性樹脂に対して、重量平均分子量が50万以上であり特定の(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法、特開平6-41376号公報には熱可塑性ポリエステル樹脂に対して、重量平均分子量が100万~400万であり、スチレン、グリシジルメタクリレート、(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体を配合する方法、特開昭62-187756号公報にはポリエチレンテレフタレートに対して、5%以上のグリシジルメタクリレートを含むビニル系共重

合体を配合する方法が開示されている。しかしながら、ボードや異型、パイプなど押出成形において安定した成形性を確保するのに十分な、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の熔融粘度の飛躍的な増大は認められなかった。

[0006] また、特開昭62-149746号公報には重量平均分子量900以上のポリグリシジルメタクリレートを添加する方法が開示されている。この方法によれば、熔融粘度の飛躍的な増大は認められるものの、得られた成形体の収縮や光沢不足などの問題が認められた。

[0007] また、熱可塑性ポリエステル樹脂のうち、ポリ乳酸系樹脂は生分解性を有し、土壌中や水中で微生物などの作用により分解され、最終的には無害な物質になることが知られており、最近注目されている。また、透明性、機械的特性、耐熱性などの物理的性質、耐溶剤性、耐酸性、耐アルカリ性などの化学的性質、経済性および再利用性の優れたポリマーであり、最近、シート、フィルム等の包装材料を中心に種々の分野で広く利用されている。

[0008] 一方、ポリ乳酸系樹脂は、一般に熔融粘度の温度依存性が大きいと、融点以上の温度領域で実施される射出成形において、また特に押出成形等の熔融加工においては、熔融粘度が低く不利である。このため、ポリ乳酸系樹脂の成形加工性の向上を目的として、従来から、これらの樹脂と相溶性を有する共重合体を熔融粘度調整剤(増粘剤)として配合する検討がなされてきた。

[0009] 例えば、特開2002-129042号公報や特開2004-269720号公報にはポリ乳酸系樹脂に対して、ポリテトラフルオロエチレンや(メタ)アクリル酸エステル系重合体を配合する方法が開示されている。しかしながら、当該方法では、ボードや異型、パイプなどの押出成形において安定した成形性、表面性を確保するのに十分なレベルの熔融粘度の飛躍的な増大は認められるに至っていない。

[0010] そのため、これらの熱可塑性ポリエステル樹脂は、押出成形において、引き取り不良、肉厚の不均一性等の寸法精度不良等に対する成形加工性改善、および成形品の収縮、光沢不足、表面荒れ等に対する表面性改善が強く望まれていた。

[0011] また、熱可塑性ポリエステル樹脂は一般に加水分解して低分子量化しやすいために、熔融粘度がさらに低くなり、熔融加工が一層困難になる。この熱可塑性ポリエス

テル樹脂の加水分解反応は、乳化剤などのイオン性夾雑物の影響を受けて促進されやすいため、乳化剤が多く残存する乳化重合法を用いて熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重合するのは不利である。

[0012] この問題を改善するための方法として、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の重合法としてイオン性夾雑物を殆んど使用しない懸濁重合を選択することが考えられる。しかしながら、懸濁重合では、一般に得られる粒子の平均粒子径が大きくブロードになる傾向があるため、微粉が多く発生し、脱水時における固液分離性が悪くなり、また脱水排水中へ微粉が流出するという問題がある。

[0013] 更に、熱可塑性ポリエステル樹脂への分散性をよくするために比較的低分子量の重合体を製造する場合、乾燥工程において重合体が熱融着したり、パウダーブロッキング性が悪化するという問題がある。

[0014] 本発明は熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大させ、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形および発泡成形において、安定した成形加工を可能にし、かつ表面性が優れた成形体を得るための熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤およびそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることを課題とする。

[0015] また、低分子量の重合体を製造する場合における乾燥工程での熱融着の問題、懸濁重合においては微粉が多く発生し、脱水時にろ過性が悪いという問題、熱可塑性ポリエステル樹脂を成形加工する場合の、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解による熔融粘度の低下の問題を解決することを課題とする。

[0016] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、熱可塑性ポリエステル樹脂の熔融粘度を飛躍的に増大できる。この熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形および発泡成形において安定した加工を可能とし、得られる成形品の表面性および透明性も改善される。

[0017] また懸濁重合で得られた本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、低分子량であるためにガラス転移温度が低く、そのままでは製造時に乾燥工程で熱融着を起こしたりパウダーブロッキング性が悪化しやすいが、その表面に乳化重合で得られ

た硬質粒子を被覆することにより、熱融着性を大幅に改善することができる。

- [0018] また、前記増粘剤と、特定の種類および量のモノマー混合物を重合して得られるコアシェル型グラフト共重合体を熱可塑性ポリエステル樹脂に配合することにより、従来技術では達成が困難であった飛躍的な増粘効果および耐衝撃強度が発現する。

発明の開示

- [0019] 本発明は、懸濁重合により製造したガラス転移温度が60℃以上で体積平均粒子径が50～500 μ mの範囲である重合体粒子100重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体0.5～30重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤に関する。
- [0020] 前記懸濁重合により製造した熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重合体粒子が、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基から選ばれる1種または2種以上の反応性基を含有することが好ましい。
- [0021] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～100重量%、(b)これと共重合可能なビニルモノマー0～85重量% [(a)、(b)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が1000～40万であることが好ましい。
- [0022] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量%、(b)他の(メタ)アクリレート5～85重量%、及び(c)これらと共重合可能なビニルモノマー0～80重量% [(a)、(b)、(c)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることが好ましい。
- 。 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量%、(b)芳香族ビニルモノマー5～85重量%、及び(c)これらと共重合可能な他のモノマー0～80重量% [(a)、(b)、(c)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることが好ましい。
- [0023] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率が1.55～1.58で

あることが好ましい。

[0024] 乳化重合により製造した乳化重合体のビカット軟化温度が80℃以上であることが好ましい。

[0025] 乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上のモノマー20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることが好ましい。

[0026] 乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することが好ましい。

[0027] 乳化重合により製造した乳化重合体が、(a)ブタジエンモノマー30～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～70重量%、共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、及び架橋性モノマー0～5重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニルモノマー60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニルモノマー10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～50重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体であることが好ましい。

[0028] また、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、前記熱可塑性ポ

リエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に関する。

[0029] 前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、コア-シェル型グラフト共重合体1～50重量部を含有することが好ましい。

[0030] 前記コア-シェル型グラフト共重合体が、ブタジエンおよび／またはアルキルアクリレートモノマー35～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～65重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%、および多官能性モノマー0～5重量%を含有するモノマー混合物を重合して得られガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体50～95重量部をコア層として含有し、アルキルメタクリレートモノマー10～100重量%、アルキルアクリレートモノマー0～60重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含有するモノマー混合物を重合して得られる重合体5～50重量部をシェル層として含有することが好ましい。

[0031] 熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも1種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも1種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂、またはポリ乳酸系樹脂であることが好ましい。

[0032] 前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレングリコール若しくはシクロヘキサンジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を含有するコポリエステルであることが好ましい。

[0033] また、本発明は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体に関する。
前記成形体は、押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、または、射出成形により得ることができる。

[0034] また、本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部、および発泡剤0.1～20重量部を配合してなる発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物および該発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂からなる発泡体に関する。

発明を実施するための最良の形態

- [0035] 本発明においては、懸濁重合により製造したガラス転移温度が60℃以上で体積平均粒子径50～500 μ mの、熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有する重合体粒子100重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体0.5～30重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であることに特徴を有する。
- [0036] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤は、たとえば、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対し0.1～50重量部を添加することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂組成物が本来有する、優れた物理的、化学的特性を損なうことなく、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、または射出成形などにおける溶融加工時の溶融粘度を飛躍的に向上させることができ、前記熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の添加により期待される効果を顕著に発現させることができる。
- [0037] 本発明において、懸濁重合により製造した熱可塑性樹脂と反応性を有する重合体粒子を構成するモノマー成分として、エポキシ基含有(メタ)アクリレート、ヒドロキシ基含有アルキル(メタ)アクリレート、カルボキシ基含有(メタ)アクリレート、アルコキシ基含有アルキル(メタ)アクリレートなどの官能基を有する(メタ)アクリレートや、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基などの官能基を有するモノマーなどに例示される熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有するモノマーを含有することが好ましい。中でも反応性が良好である点から、エポキシ基含有(メタ)アクリレートを含有することが好ましい。なお、本発明において、特に断らない限り、例えば(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。
- [0038] 前記エポキシ基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばグリシジルアクリレートなどのエポキシ基含有アクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有メタクリレートなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、15～100重量%、好ましくは15～95重量%、さらに好ましくは20～95重量%含まれることが、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形等が可能なレベルまで熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度を向上させる点から好ましい。
- [0039] 前記ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチルメタクリレ

ート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレートなどが例示されうる。前記カルボキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、メタクリル酸、アクリル酸などが例示されうる。前記アルコキシ基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、エトキシメタクリレート、エトシシアクリレート、メトキシメタクリレート、メトシシアクリレートなどが例示される。

[0040] 本発明においては、懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量%、(b)他の(メタ)アクリレート5～85重量%、及び(c)これらと共重合可能なビニルモノマー0～80重量%[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量%]を重合することにより得られることが好ましい。

[0041] 前記他の(メタ)アクリレートとしては特に制限はないが、たとえば2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ブチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルメタクリレートなどのアルキル基の炭素数1～8のアルキルメタクリレートが好ましく例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、0～85重量%、好ましくは5～85重量%、さらに好ましくは5～80重量%含まれることが、熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形が可能なレベルまで向上させる点から好ましい。

[0042] 本発明における前記共重合可能なビニルモノマーとしては、エポキシ基含有(メタ)アクリレート、他の(メタ)アクリレート等と共重合可能であれば特に制限はされないが、例えば、芳香族ビニルモノマーあるいはシアン化ビニルモノマーなどが例示されうる。前記芳香族ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどが例示され、熱可塑性ポリエステル樹脂の優れた透明性を維持する点から好ましい。また前記シアン化ビニルモノマーとしては、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが例示されうる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらは懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子中に、好ましくは0～80重量%、より好ましくは0～75重量%含まれることが、熱可塑性ポリエステ

ル樹脂の溶融粘度を、安定したカレンダー成形、ブロー成形、押出成形等が可能なレベルまで向上できる点から好ましい。

[0043] 本発明における懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率は、とくに限定はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の優れた透明性を維持することを目的とする場合は、1.4～1.58に調整することが好ましい。熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートの場合は屈折率を1.57、PETGの場合は屈折率を1.56程度にあわせることが、より好ましい。また、熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂の場合は、屈折率は1.4～1.5の範囲に調整することが好ましく、ポリ乳酸系樹脂がポリ乳酸の場合は、屈折率を1.43程度にあわせることがより好ましい。なお、本発明における屈折率は23℃における値であり、例えば、文献値(ポリマーハンドブック第4版、JOHN WILEY & SONS社、等)をもとに計算して求めることができる。

[0044] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤における懸濁重合により製造した重合体の重量平均分子量は特に限定はないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の溶融粘度を、安定した押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、射出成形が可能なレベルまで向上できる点から、1000～40万であることが好ましい。より好ましくは4万～30万であり、さらに好ましくは4万～20万であり、とくに好ましくは4万～15万である。なお、前記重量平均分子量は、例えば、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、その可溶分を、ポリスチレンを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィーを使用して求めることもできる(試料溶液:試料20mg/THF10mL、測定温度:25℃、検出器:示差屈折系、注入量:1mL)。

[0045] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤においては、熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重合体粒子は、懸濁重合で製造することが特に好ましい。これにより、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解による溶融粘度の低下を抑制する効果が向上する。また、得られる懸濁重合体粒子を乳化重合等により別途製造した乳化重合体で被覆することが、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤のパウダーブロッキング性を改善するための必須条件である。パウダーブロッキング性の改善の観点から、前記乳化重合体のピカット軟化温度は80℃以上、更には85℃以上、特に9

0°C以上であることが好ましい。なお、ビカット軟化温度とは、プラスチック試験片に荷重をかけて一定の速度で昇温させ、試験片が変形し始めるときの温度をいい、例えば、JIS K-7206、A50法(試験荷重10N、初期温度50°C、昇温速度50°C/hr)により求めることができる。

[0046] 前記熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重量体粒子を懸濁重合法で製造する場合、公知の方法に従って、モノマー混合物を適当な媒体、分散安定剤、連鎖移動剤および重合開始剤等の存在下で行うことができる。懸濁重合において使用される前記媒体は、通常、水である。

[0047] 前記分散安定剤としては、公知の無機系分散剤や有機系分散剤が使用できる。無機系分散剤としては、炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウム等が、また、有機系分散剤としては、デンプン、ゼラチン、アクリルアミド、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレン等の天然物および合成高分子分散剤、さらには、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩等の低分子分散剤あるいは乳化剤などがあげられる。

[0048] 前記重合開始剤としては特に限定はないが、公知の油溶性の重合開始剤などが使用される。例えば、通常の有機過酸化化物、アゾ化合物などを単独で用いてもよい。好ましい有機過酸化化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどがあげられる。また、好ましいアゾ化合物としては、例えばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどがあげられる。

[0049] 前記連鎖移動剤としては特に限定はないが、例えばt-ドデシルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-デシルメルカプタン、n-デシルメルカプタン、n-オクタメルカプタンなどのアルキルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンなどが使用され得るが、成形加工時に臭気が発生しない点から2-エチルヘキシルチオグリコレートなどのアルキルエステルメルカプタンが好ましい。

- [0050] 前記重合反応時の温度や時間なども特に限定はなく、目的に応じて所望の値になるように適宜調整すればよい。
- [0051] 懸濁重合による製造方法としては、モノマーまたはモノマー混合物を水に懸濁させた後、重合反応を開始する方法、あるいはモノマーまたはモノマー混合物の一部を水に懸濁させ重合反応を開始し、重合反応の進行に伴い、残りのモノマーあるいはモノマー混合物の水懸濁液を1段あるいは数段に分けて、若しくは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法等、公知の手法を用いることができる。
- [0052] 本発明において、懸濁重合法により得られる重合体粒子は、体積平均粒子径が50～500 μm 程度であることが好ましい。体積平均粒子径が50 μm より小さい場合には、懸濁重合により製造した重合体粒子を乳化重合により製造した重合体粒子で被覆するために要する懸濁重合により製造した重合体粒子の単位体積当たりの乳化重合により製造した重合体粒子量が増加し過ぎる傾向がありイオン性夾雑物の観点から不利になる、脱水時にろ過性が悪化する、脱水後の含水率が高くなり乾燥効率が低下する等の傾向がある。体積平均粒子径が500 μm より大きい場合には、重量平均分子量の制御が困難になる傾向がある。懸濁重合により得られる重合体粒子の体積平均粒子径は、例えば、日機装株式会社製粒度分析計マイクロトラックFRA等を用いて測定することができる。
- [0053] 本発明において、懸濁重合法により得られる重合体粒子は、乾燥工程等での熱融着性、パウダーブロッキング性の点から、ガラス転移温度が60℃以上であることが好ましく、さらには70℃以上であることがより好ましい。
- [0054] 本発明における熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重合体粒子は特に限定されるものではないが、懸濁重合により製造することが特に好ましい。懸濁重合により製造した重合体粒子は乳化重合により製造した重合体と比較し、得られる重合体中に残存するイオン性夾雑物等を減少することができるため、本発明に係る増粘剤中に残存するトータルのイオン性夾雑物量を減少できることから、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解が抑制され、熔融粘度の低下を抑制することが可能となる。
- [0055] 次に、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤における、懸濁重合体粒子を被覆するための乳化重合体について説明する。これらは、熱可塑性ポリエステル樹

脂の品質改良剤として広範に用いられているが、本発明の重合体粒子として回収した場合においても、それらの有する様々な品質向上効果を発現させることが可能となり、生産性を向上できるという点から、ビニル系モノマーを乳化重合して得られる乳化重合体であることが好ましい。

[0056] 例えば、(1)メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上のモノマー20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られる乳化重合体、(2)メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有する乳化重合体、(3)(a)ブタジエンモノマー30～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～70重量%、共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、及び架橋性モノマー0～5重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニルモノマー60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニルモノマー10～100重量%、アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～50重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体である乳化重合体、等が好ましく使用されうる。

[0057] 上記(1)～(3)に記載した乳化重合体の一般的な製造方法は、例えば、特開平2-269755号公報等に詳細に記述されているが、これに限定されるものではない。

- [0058] 前記乳化重合により得られる乳化重合体の体積平均粒子径には特に制限はないが、通常の乳化重合で得られる体積平均粒子径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、より好ましくは $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の重合体粒子を用いることが好ましい。なお、乳化重合体の体積平均粒子径は、例えば、日立製作所製のU-2000分光rophotometerを使用して 546nm の波長の光散乱を用いて測定することができる。
- [0059] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の製造方法については、例えば、懸濁重合により製造した体積平均粒子径が $50 \sim 500 \mu\text{m}$ の重合体懸濁液と、乳化重合により製造した体積平均粒子径が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ のラテックスを混合し、その混合物に電解質水溶液を接触させることにより、懸濁重合により製造した重合体粒子を、乳化重合により製造した乳化重合体で被覆することができる。ここで被覆とは、重合体粒子の表面を別の重合体粒子で覆うことであり、例えばより軟質の重合体粒子をより硬質の重合体粒子で被覆することによって、乾燥機内での付着やパウダー同士の融着を防止することができる。
- [0060] 懸濁重合により製造した重合体懸濁液と乳化重合により製造した乳化重合ラテックスの混合は、重合体懸濁液の攪拌下に、乳化重合ラテックスを、あるいは乳化重合ラテックスの攪拌下に重合体懸濁液を添加することにより実施するのが好ましい。乳化重合ラテックスと重合体懸濁液の混合時における乳化重合ラテックスおよび重合体懸濁液の固形分濃度についてはとくに制限はないが、通常の重合操作で得られる乳化重合ラテックスまたは重合体懸濁液をそのまま用いるのが製造上最も簡便であり、通常は、乳化重合体 $25 \sim 45$ 重量%、懸濁液 $33 \sim 45$ 重量%であるのが好ましい。混合時の温度は、その後の熱処理操作のユーティリティー使用量を考慮すると、 5°C 以上であることが好ましい。
- [0061] 次に、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を製造するにあたり、上記のように、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物に電解質水溶液を接触させることについて説明する。前記電解質水溶液との接触は、攪拌下に、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加することにより実施するのが好ましい。この操作により、例えば懸濁重合時に副生した重合体微粒子が、乳化重合体粒子とともに懸濁重合体粒子表面に凝析し、懸濁重合体粒子表面を被覆することができ

る。これにより、例えば懸濁重合法等において発生した重合体微粒子（微粉）を除去できるため、脱水時における固液分離性の悪化や、脱水排水中への重合体微粒子（微粉）の流出に関する問題を改善することができる。

[0062] 前記電解質水溶液としては、高分子ラテックスを凝析・凝固しうる性質を有する有機酸（若しくはその塩）または無機酸（若しくはその塩）の水溶液であれば良いが、具体的には、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム、塩化アンモニウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸第一鉄、硫酸マグネシウム、硫酸亜鉛、硫酸銅、塩化バリウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、硫酸第二鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン等の無機塩類の水溶液、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類の水溶液、酢酸、ギ酸等の有機酸類の水溶液、酢酸ナトリウム、酢酸カルシウム、ギ酸ナトリウム、ギ酸カルシウム等の有機酸塩類の水溶液を単独または2種以上を混合して用いることができる。特に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化バリウム、塩化第一鉄、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、鉄ミョウバン、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸の水溶液を好適に用いることができる。

[0063] 前記電解質水溶液の濃度は、0.001重量%以上、好ましくは0.1重量%以上、さらに好ましくは1重量%以上である。電解質水溶液の濃度が0.001重量%以下の場合には、乳化重合体粒子を凝析させるために多量の電解質水溶液を添加する必要があり、その後の熱処理操作時のユーティリティー使用量が多くなるため好ましくない。

[0064] 前記重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物に対する電解質水溶液の添加は、乳化重合体のビカット軟化温度以下の温度で実施するのが好ましい。電解質水溶液を添加する際の混合物の温度が乳化重合体のビカット軟化温度を超える場合には、例えば、生成する重合体粒子の形状が歪になり脱水後含水率が高くなる、未凝固の乳化重合体が残存し極度の固液分離性の悪化を招く、若しくは重合体粒子間の凝集が頻発するなどの問題が発生することがあるため、好ましくない。

[0065] 前記重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物へ電解質水溶液を添加する際は

、懸濁－乳化混合重合体懸濁液の固形分濃度を20～50重量％に調整した後、実施するのが好ましい。前記固形分濃度が20重量％未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存する場合があります、一方、前記固形分濃度が50重量％より高い場合は、乳化重合体を介した二次凝集粒子が生成する場合があります、脱水後の含水率が高くなる傾向があるため好ましくない。

[0066] 本発明の増粘剤における懸濁重合体と乳化重合体の固形分重量比は、好ましくは懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が0.5～30重量部であり、より好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは2～15重量部、とくに好ましくは3～10重量部である。懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が0.5重量部未満の場合は、電解質水溶液添加後も系中に微粒子重合体が残存し、そのため固液分離性が悪化する傾向があり、得られた増粘剤を乾燥する際に、乾燥機内壁面への付着が多くなる傾向があるため好ましくない。また、懸濁重合体100重量部に対して、乳化重合体が30重量部を超える場合は、乳化重合体を介した二次凝集粒子が生成しやすくなる傾向があり、また、残存する乳化剤量が多くなるため、熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解を促進しやすくなり、増粘効果が低下する傾向がある。

[0067] 本発明の増粘剤を製造するにあたり、重合体懸濁液と乳化重合ラテックスの混合物における乳化重合ラテックスの比率が高い場合、電解質水溶液の添加速度が極端に速い場合、または電解質水溶液の濃度が極端に高い場合には、電解質水溶液を添加する際に著しい粘度上昇が見られる場合がある。このような場合は、系中に適時水を加えるなど、通常の攪拌状態が維持できる程度に系の粘度を低下させる操作を実施すればよい。電解質水溶液の量は、懸濁重合体懸濁液と乳化重合ラテックスとの混合物中における乳化重合体の比率により異なるが、熱処理後に未凝固の乳化重合体粒子が存在しなくなる量以上を添加すればよい。

[0068] 例えば、前記電解質水溶液が酸性水溶液であって造粒後の懸濁液が酸性を示す場合は、水酸化ナトリウムなどのアルカリで中和した後、また前記電解質水溶液が中性水溶液の場合はそのまま、50～120℃で熱処理を行うのが好ましい。これにより、懸濁重合体粒子表面を被覆した乳化重合体粒子の凝集体が緻密化し、得られる増粘剤の含水率を低下することができる。

[0069] その後、通常の方法で脱水および乾燥を行うことにより、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤が得られる。

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物における熱可塑性ポリエステル樹脂と熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との配合割合は必要に応じて幅広く採用できるが、好ましくは熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部であり、好ましくは0.1～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部、さらに好ましくは0.5～7重量部である。熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の配合量が0.1重量部未満では溶融粘度を十分に増大できず、安定した加工性を実現できない傾向があり、一方、50重量部を超える範囲では、溶融粘度が高すぎ、得られる成形体が収縮したり、その光沢や透明性が失われる場合がある。

[0070] 前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては特に制限されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤との反応性が高いという点から、例えば、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも1種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも1種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂、または、ポリ乳酸系樹脂であることが好ましい。

[0071] 前記ポリアルキレンテレフタレートとしては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリペンチレンテレフタレート等、または2種のグリコール(例えばエチレングリコールおよびシクロヘキサンジメタノール)または2種の二塩基酸(例えばテレフタル酸およびイソフタル酸)から誘導される単位を含有する芳香族コポリエステルが例示されるが、中でもポリエチレンテレフタレート、またはエチレングリコール若しくはシクロヘキサンジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を含有するコポリエステルであることが好ましい。

[0072] 前記ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレートとしては、例えば、ポリナフタレンジカルボキシレートが例示される。

[0073] 本発明で用いられるポリ乳酸系樹脂としては、ポリ乳酸または乳酸を主成分とする他のヒドロキシカルボン酸との共重合体であれば制限無く使用できる。ここで主成分とは、全酸成分中50重量%を越えることを意味する。乳酸としては、L-乳酸、D-

乳酸が挙げられる。ポリ乳酸は従来公知の方法で合成することができる。すなわち、乳酸からの脱水縮合、または乳酸環状二量体ラクチドの開環重合によって合成することができる。脱水縮合を実施する場合、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、またはこれらの混合物のいずれの乳酸を用いてもよい。ポリ乳酸におけるL-乳酸単位、D-乳酸単位の構成モル比(L-乳酸/D-乳酸)は100/0~0/100のいずれであってもよいが、L/D比が100/0~60/40であることが好ましく、さらに好ましいL/D比は100/0~80/20である。

- [0074] 本発明においては、熱可塑性ポリエステル樹脂と増粘剤を含有する組成物に対し、更にコア-シェル型グラフト共重合体を含有することができる。本発明で用いられるコア-シェル型グラフト共重合体は、特定のモノマー混合物を重合することにより得られる重合体からなり、前記増粘剤と併用することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂の物理的、化学的特性を低下させることなく、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形、または射出成形などの溶融加工時の溶融粘度および耐衝撃強度を効果的に向上させることができる。
- [0075] 本発明で用いられるコア-シェル型グラフト共重合体は、ガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体をコア層として含み、共重合体をシェル層として含むコア-シェル型グラフト共重合体である。前記グラフト共重合体のコア層を形成するゴム状重合体は、1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。同様に、シェル層を形成する重合体も1層のみの層構造を有するものであってもよく、あるいは2層以上の多層構造を有するものであってもよい。通常、コア-シェル型グラフト共重合体は、前記ゴム状重合体とモノマー混合物をグラフト共重合させて得られるものであり、多くの場合、前記ゴム状重合体を固形分として含むゴムラテックスの存在下でモノマー混合物をグラフト重合させて得ることができる。
- [0076] コア層であるゴム状重合体は、ブタジエンおよび/またはアクリル酸アルキルエステルモノマー35~100重量%、芳香族ビニルモノマー0~65重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0~20重量%、および多官能性モノマー0~5重量%を含有するモノマー混合物を重合して得られる重合体である。該モノマー混合物を、例えば

乳化重合させることによって、ゴム状重合体を含むゴムラテックスを得ることができる。乳化重合法により前記ゴム状重合体を得た場合には、該ゴム状重合体は水性媒体中に分散されたゴムラテックスの状態のままで、モノマー混合物とのグラフト共重合に用いることができる。

- [0077] ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーにおけるブタジエンとしては、通常1, 3-ブタジエンが用いられうる。アクリル酸アルキルエステルは、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐候性を損なうことなく耐衝撃強度の改良効果を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数1～8のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0078] ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量は、35～100重量%が好ましく、より好ましくは60～95重量%であり、特に好ましくは65～95重量%である。ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が35重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃性が十分に改善されない場合がある。
- [0079] ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーに含まれるブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの割合は、特に限定されない。ただし、最終的に得られる成形体に高度な耐候性を付与する場合には、ブタジエンとアクリル酸アルキルエステルの合計量を100重量%として、ブタジエン0～25重量%、アクリル酸アルキルエステル75～100重量%とすることが好ましく、ブタジエン0～12重量%、アクリル酸アルキルエステル88～100重量%とすることがより好ましく、ブタジエン0重量%、アクリル酸アルキルエステル100重量%とすることがさらに好ましい。
- [0080] 芳香族ビニルモノマーは、主に本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体の屈折率とポリ乳酸系樹脂の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニルモノマーの具体例としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレ

ン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] 前記芳香族ビニルモノマーの使用量は0～65重量%である。芳香族ビニルモノマーの使用量が65重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体を得られにくくなる傾向がある。ただし、透明性を必要としない場合、もしくは耐衝撃強度を重要視する場合には、0～25重量%とすることが好ましく、0重量%とすることがより好ましい。

[0082] これらと共重合可能なビニルモノマーは、主にグラフト重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性の微調整を行うための成分である。これらと共重合可能なビニルモノマーの具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニルモノマーや、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0083] これらと共重合可能なビニルモノマーの使用量は0～20重量%であり、好ましくは0～10重量%であり、より好ましくは0重量%である。これらと共重合可能なビニルモノマーの使用量が20重量%を超えると、相対的にブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルのモノマーの使用量が少なくなり、耐衝撃性の優れたゴム状重合体を得られにくくなる傾向がある。

[0084] 多官能性モノマーは、得られるゴム状重合体中に架橋構造を形成させるための成分である。前記多官能性モノマーの具体例としては、例えばジビニルベンゼン、アリルアクリレート、アリルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。多官能性モノマーとしては他に、マクロマーと呼ばれる両末端にラジカル重合可能な官能基を有する分子、例えば α , ω -ジメタクリロイルオキシポリオキシエチレンなどを用いることもできる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] 多官能性モノマーの使用量は0～5重量%であり、好ましくは0.1～3重量%である

。多官能性モノマーの使用量が5重量%を超えると、架橋度が高くなり過ぎて耐衝撃性が低下する場合がある。

[0086] ゴム状重合体を得る方法には特に限定がなく、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマー、これらと共重合可能なビニルモノマーおよび多官能性モノマーをそれぞれ所望量含有したモノマー混合物に、水性媒体、重合開始剤、乳化剤などを配合し、例えば通常の乳化重合法によって重合させ、ゴムラテックスを得る方法などを採用することができる。

[0087] ゴム状重合体を得る際の、モノマー混合物の重合法には特に限定はなく、例えば一段階で行っても良く、多段階で行っても良い。またモノマー混合物の添加は、まとめて一括で添加しても良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けて、それらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定はない。

モノマー混合物は、水性媒体、開始剤、乳化剤などが予め導入された反応容器中に、ブタジエンおよび／またはアクリル酸アルキルエステルのモノマー、芳香族ビニルモノマー、これらと共重合可能なビニルモノマーおよび多官能性モノマーを各々別々に、あるいはそれらのいくつかの組み合わせで別々に導入し、反応容器中で攪拌混合して、エマルションの形で得ることもできる。この場合、反応容器内を重合開始可能な条件に移行することにより、例えば通常の乳化重合法によってモノマー混合物を重合させ、ゴムラテックスに乳化分散した状態でゴム状重合体を得ることができる。

[0088] かくして得られるゴム状重合体のガラス転移温度は0℃以下であり、好ましくは-30℃以下である。ガラス転移温度が0℃を超えると、最終的に組成物から得られる成形体に大きな変形速度が加えられた場合に衝撃を吸収できない場合がある。

[0089] シェル層を構成するモノマー混合物は、メタクリル酸アルキルエステルモノマー10～100重量%、アクリル酸アルキルエステルモノマー0～60重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%からなるものである。

[0090] メタクリル酸アルキルエステルモノマーは、主にグラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との接着性を向上させ、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。メタクリル酸

アルキルエステルモノマーの具体例としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレートなどの炭素数1～5のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0091] メタクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量は10～100重量%であり、好ましくは20～100重量%であり、より好ましくは30～100重量%である。10重量%未満では、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を充分に向上できない場合がある。さらに、メタクリル酸アルキルエステルモノマー中に、好ましくは60～100重量%、より好ましくは80～100重量%のメチルメタクリレートを含有することにより、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を飛躍的に改善することができる。

[0092] アクリル酸アルキルエステルモノマーは、主にグラフト共重合体のシェル層の軟化温度を調整することにより、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体の熱可塑性ポリエステル樹脂中への良好な分散を促進し、成形体の耐衝撃強度を向上させるための成分である。アクリル酸アルキルエステルモノマーの具体例としては、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどの炭素数2～12のアルキル基を有するアクリル酸アルキルエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0093] アクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量は0～60重量%であり、好ましくは0～50重量%であり、より好ましくは0～40重量%である。60重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が充分に向上されない場合がある。

[0094] グラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との接着性を十分に維持しつつ、最終的に得られる成形体中におけるグラフト共重合体の熱可塑性ポリエステル樹脂中への良好な分散を達成するために、モノマー混合物に含まれるメタクリル酸アルキルエステルモノマーとアクリル酸アルキルエステルモノマーの合計量を100重量%として、メタクリル酸アルキルエステルモノマー60～100重量%、アクリル酸アルキルエステルモノマー0～40重量%とすることが好ましく、メタクリル酸アルキルエステルモノマ

ー70～100重量%、アクリル酸アルキルエステルモノマー0～30重量%とすることがより好ましく、メタクリル酸アルキルエステルモノマー80～100重量%、アクリル酸アルキルエステルモノマー0～20重量%とすることがさらに好ましい。

- [0095] 芳香族ビニルモノマーは、主に最終的に得られる成形体の透明性を向上させる作用を有し、グラフト共重合体の屈折率と熱可塑性ポリエステル樹脂の屈折率との差がなるべく小さくなるように調整するための成分である。芳香族ビニルモノマーの具体例としては、例えば芳香族ビニルモノマーの具体例として例示されたモノマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0096] 芳香族ビニルモノマーの使用量は、0～90重量%であり、好ましくは0～50重量%、より好ましくは0～30重量%である。90重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上できない場合がある。
- [0097] シアン化ビニルモノマーは、主にグラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との相溶性の微調整を行うための成分である。シアン化ビニルモノマーの具体例としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0098] シアン化ビニルモノマーの使用量は0～25重量%であり、より好ましくは0重量%である。25重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上できなくなる場合がある。
- [0099] これらと共重合可能なビニルモノマーは、主に熱可塑性ポリエステル樹脂の成形時の加工性を改良するための成分である。前記ビニルモノマーの具体例としては、例えばメチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- [0100] これらと共重合可能なビニルモノマーの使用量は0～20重量%であり、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0重量%である。共重合可能なビニルモノマーの使用量

が20重量%を超えると、相対的に前記メタクリル酸アルキルエステルモノマーの使用量が少なくなり、最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されなくなる場合がある。

[0101] 本発明で用いられるコア-シェル型グラフト共重合体は、前記ゴム状重合体とモノマー混合物とをグラフト共重合させて得ることができる。モノマー混合物はグラフト共重合の結果として重合体を与える。

[0102] 本発明に用いられるコア-シェル型グラフト共重合体のコア層であるゴム状重合体およびシェル層である重合体の比率は、ゴム状重合体50～95重量部、シェル層である重合体50～5重量部であることが好ましく、より好ましくはゴム状重合体60～95重量部、シェル層である重合体40～5重量部である(ただし、ゴム状重合体とシェル層である重合体の合計は100重量部)。ゴム状重合体が50重量部より少なく、シェル層である重合体が50重量部より多くなると、本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度を十分に向上させることができないため好ましくない。また、ゴム状重合体が95重量部より多く、シェル層である重合体が5重量部より少なくなると、グラフト共重合体と熱可塑性ポリエステル樹脂との接着性が失われて本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物から最終的に得られる成形体の耐衝撃強度が十分に向上されないために好ましくない。

[0103] 本発明で用いられるコア-シェル型グラフト共重合体を得る方法には特に限定がなく、前記のごとく調製したガラス転移温度が0℃以下のゴム状重合体を含むゴムラテックスに、メタクリル酸アルキルエステルモノマー、アクリル酸アルキルエステルモノマー、芳香族ビニルモノマー、シアン化ビニルモノマーおよびこれらのモノマーと共重合可能なビニルモノマーをそれぞれ所望量含有したモノマー混合物を添加し、重合開始剤などを配合して通常の重合法によって重合させ、得られたグラフト共重合体ラテックスから粉末状のグラフト共重合体を得る方法などを採用することができる。

[0104] なお、前記モノマー混合物の重合は、1段階で行ってもよく、多段階で行ってもよく、特に限定がない。前記モノマー混合物の添加は、まとめて一括で添加して良く、連続して添加しても良く、2段階以上に分けてそれらの組み合わせで添加を行っても良く、特に限定がない。

- [0105] このようにして得られるコア－シェル型グラフト共重合体ラテックス中の粒子は、通常の電解質の添加による塩析、凝析や熱風中に噴霧、乾燥させることにより、ラテックスから取り出される。また、必要に応じて、通常の方法により洗浄、脱水、乾燥などが行なわれる。
- [0106] 熱可塑性ポリエステル樹脂とコア－シェル型グラフト共重合体との配合割合は幅広く採用できるが、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、コア－シェル型グラフト共重合体1～50重量部であり、好ましくは5～40重量部であり、さらに好ましくは8～30重量部である。1重量部未満では耐衝撃強度を向上させる効果が充分発現できず、また50重量部を超えると熔融粘度が高くなりすぎるため、得られる成形体が収縮したり、その光沢が失われるなど好ましくない現象が現れる。
- [0107] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を製造する方法としては特に限定はなく、公知の方法を採用することができる。例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂および熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を予めヘンシェルミキサー、タンブラーなどを用いて混合した後、単軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、加熱ロールなどを用いて熔融混練することにより樹脂組成物を得る方法などを採用することができる。
- [0108] 更に、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤を50重量部を超えた範囲で混合した高濃度のマスターバッチを予め製造しておき、実際の成形加工時に、0.1～50重量部の範囲で所望の添加量になるように前記マスターバッチを熱可塑性ポリエステル樹脂と混合、希釈して使用してもよい。
- [0109] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、展着剤、滑剤、可塑剤、着色剤、充填剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。
- [0110] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からの成形体を得る方法は特に限定されるものではなく、一般に用いられている成形法に適用できるが、例えば押出成形法、カレンダー成形法、ブロー成形法、射出成形法などに好ましく適用できる。本発明によれば、熔融加工時において、より高い熔融粘度が要求される押出成形法やカレンダー成形法においても安定した加工性を発現し、かつ、表面性が良好な成形品を

得ることができる。

[0111] 本発明においては、前記熱可塑性ポリエステル樹脂組成物に更に発泡剤を配合することにより、発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

[0112] 本発明において使用できる発泡剤としては、とくに限定されるものではなく、窒素ガス、炭酸ガス、ヘリウム等の不活性ガス、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン等の飽和炭化水素、テトラフルオロメタン、フロン等のハロゲン化炭化水素、などの物理発泡剤や、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の熱分解型無機発泡剤、N, N' - ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N' - ジメチルー N, N' - ジニトロソテレフタルアミドなどのニトロソ化合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレートなどのアゾ化合物、ベンゼンスルホンヒドラジド、トルエンスルホンヒドラジドなどのスルホンヒドラジド化合物等の熱分解型有機発泡剤、などの熱分解型発泡剤が用いられる。これらは単独または2種以上を混合して使用できる。中でも、発泡効率や防爆構造を付与した発泡成形設備を使用しなくてもよい点から熱分解型発泡剤を用いるのが好ましく、熱分解型無機発泡剤では、重炭酸ナトリウムが発泡効率、コストの面から特に好ましい。また熱分解型有機発泡剤では、アゾジカルボンアミドが発泡効率、コストの面から特に好ましい。

[0113] 前記発泡剤の添加量は、その目的に応じ、とくに限定されるものではないが、通常、前記ポリエステル樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.2~10重量部、さらに好ましくは0.3~5重量部である。発泡剤の添加量が0.1重量部未満の場合、十分な発泡倍率の成形体を得られにくく、一方、20重量部をこえると、発泡セルの破れが多く発生し、発泡成形体が収縮して表面性が悪化する傾向がある。

[0114] 本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、発泡成形体のセルを均一にし、また発泡成形体の強度を向上させるために、さらに充填剤を添加してもよい。

[0115] 前記充填剤としては、たとえば、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、ウォラストナイト、クレー、ガラス繊維などがあげられる。

- [0116] 本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、押出成形におけるモーター負荷を低減するための相溶化剤、ペレットとパウダーが分級するのを防ぐための展着剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、および着色剤などの他の添加剤を単独または2種以上を組合せて添加してもよい。
- [0117] 本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の製造方法はとくに限定されない。たとえば、前記熱可塑性ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、熱分解型発泡剤、およびその他のほかの添加剤などを混合後、樹脂組成物に適した温度で単軸、二軸押出機などのような熔融混練機により熔融混練する方法などにより製造することができる。
- [0118] 本発明の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の成形加工法はとくに限定されるものではなく、一般に用いられている発泡成形法、たとえば押出發泡成形法などが適用できる。
- [0119] 以下、実施例および比較例に基づき、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において「部」は「重量部」を示す。また、グリシジルメタクリレートはGMA、グリシジルアクリレートはGA、メチルメタクリレートはMMA、ブチルアクリレートはBA、スチレンはST、 α -メチルスチレンは α MST、アリルメタクリレートはALMA、ラウロイルパーオキシドはLPO、2-エチルヘキシルチオグリコレートは2EHTG、エチレンジアミン四酢酸ナトリウムはEDTA・2Naと略す。
- [0120] 以下の実施例および比較例で用いた評価方法を、以下にまとめて示す。
- [0121] (重合転化率の測定)
- 次式により重合転化率を算出した。
- $$\text{重合転化率(\%)} = \text{重合体生成量} / \text{モノマー仕込量} \times 100$$
- [0122] (重量平均分子量の測定)
- 重合体粒子の重量平均分子量は、試料をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させ、その可溶分を、ポリスチレンを基準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(WATERS社製、510型ポンプ410RI486UV)を使用して求めた(試料溶液:試料20mg/THF10mL、測定温度:25℃、検出器:示差屈折系、注入量:1mL)。
- [0123] (懸濁重合体の体積平均粒子径の測定)

懸濁重合体の体積平均粒子径は、日機装株式会社製粒度分析計(マイクロトラック FRA)を用いて測定した。

[0124] (乳化重合体の体積平均粒子径の測定)

乳化重合体の体積平均粒子径は、日立製作所製のU-2000スペクトロフォトメーターを使用して546nmの波長の光散乱を用いて測定した。

[0125] (ガラス転移温度の測定)

懸濁重合体のガラス転移温度は、試料を100℃まで昇温してメルトクエンチした後、示差走査熱量測定法(昇温速度10℃/分)により求めた。

[0126] (屈折率の測定)

懸濁重合体の屈折率は、23℃における値であり、文献値(ポリマーハンドブック第4版、JOHN WILEY & SONS社)をもとに計算して求めた。

[0127] (ビカッ軟化温度の測定)

乳化重合体のビカッ軟化温度は、JIS K-7206、A50法(試験荷重10N、昇温速度50℃/hr)により求めた。

[0128] (ペレット作製条件)

1. 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートの場合

140℃で5時間乾燥したポリエチレンテレフタレート(三菱化学株式会社製、NOV APEX GM-330、固有粘度値;0.65)100部と、増粘剤試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機(TEX44)を用いて、以下の条件(成形温度、スクリー回転数、吐出量、ダイス径)で熔融混練させ、ペレットを作製した。

[0129] シリンダ温度:C1=230℃、C2=240℃、C3=240℃、C4=250℃、C5=260℃、C6=260℃、ダイス=270℃

スクリー回転数:100rpm

吐出量:20kg/hr

ダイス径:3mm φ

[0130] 2. 熱可塑性ポリエステル樹脂がPETGの場合

70℃で8時間乾燥したPETG(イーストマンケミカル社製、PROVISTA)100部および増粘剤試料5部の混合物を、44mm二軸押出機(日本製鋼所株式会社製、TE

X44)を用いて、以下の条件(成形温度、スクリー回転数、吐出量およびダイス径)で熔融混練させ、ペレットを作製した。

[0131] シリンダ温度: C1=180°C、C2=195°C、C3=215°C、C4=220°C、C5=220°C、C6=230°C、ダイス温度=235°C

スクリー回転数: 100rpm

吐出量: 20kg/hr

ダイス径: 3mm φ

[0132] 3. 熱可塑性ポリエステル樹脂がポリ乳酸の場合

80°Cで5時間乾燥したポリ乳酸樹脂(三菱化学株式会社製、LACEA-100J)100部と、増粘剤試料5部の混合物を、日本製鋼所株式会社製44mm二軸押出機(TEX44)を用いて、以下の条件(成形温度、スクリー回転数、吐出量、ダイス径)で熔融混練させ、ペレットを作製した。

[0133] シリンダ温度: C1=160°C、C2=160°C、C3=170°C、C4=180°C、C5=190°C、C6=200°C、ダイス=210°C

スクリー回転数: 100rpm

吐出量: 20kg/hr

ダイス径: 3mm φ

[0134] (押出成形条件)

上記1および2のような方法で作製したペレットを、ブラベンダー社製20mm単軸押出機を用いて、以下の条件(成形温度、スクリー回転数、吐出量およびダイスのサイズ)で押出成形し、押出成形体を得た。

シリンダ温度: C1=250°C、C2=270°C、C3=270°C、ダイス=250°C

スクリー回転数: 50rpm

吐出量: 3kg/hr

ダイスのサイズ: 幅50mm×厚さ3mm

[0135] また、上記3のような方法で作製したペレットを、三菱重工株式会社製の160MSP射出成形機を用いて、以下の条件で射出成形し、物性評価用の成形体を得た。

[0136] シリンダ温度: C1=180°C、C2=190°C、C3=200°C、ノズル=210°C、金型=20

℃

[0137] (耐ドローダウン性の評価)

単軸押出機におけるダイ出口から吐出する溶融樹脂を引き取り、樹脂が自重に耐えられなくなってドローダウンし始めるときの、溶融樹脂のストランドの長さを測定し、この引取距離を押出成形での引取りやすさの指標とした。なお、数値が大きい方が、耐ドローダウン性が良好であることを示す。

[0138] (溶融粘度の評価)

溶融粘度の指標として、上記ペレットのメルト・フロー・インデックス(以下、MFIと略す)を用いた。MFIは小さいほど、溶融粘度が高いことを示す。上記ペレットのMFIは、メルトインデクサー(東洋精機株式会社製、P-101)を使用して、シリンダ温度: 260℃、荷重: 2.16kgの条件下で測定した。

[0139] (パウダーの熱融着性の評価)

直径3cmのアルミニウム製容器の底に0.5gの増粘剤試料パウダーを薄く敷き、オーブン中で1時間加熱したときにパウダーがメルトして金属壁面に粘着する温度を測定、比較した。

[0140] (成形体表面の光沢の評価)

成形体表面の光沢は、前記押出成形により得られる平板状の成形体の表面を、光沢計(ガードナー社製、マイクログロス60°)を使用して測定した。

[0141] (透明性評価)

上記ペレットを、2軸ロール(関西ロール株式会社製、8インチテストロール)を用い180℃にて5分間の溶融混練した後、プレス機(神藤金属工業社製、F型油圧プレス)を用い、温度180℃、プレス圧50kg/cm²、時間15分でプレスを行い、3cm×4cm×3mmの成形品を得た。得られた成形品の全光線透過率および曇価を、グロスメーター(日本電色工業社製、Σ80-VG-1D)を用いて、ASTM-D-1003に準じて測定した。全光線透過率の数字が大きいほど、また、曇価は数字が小さいほど、透明性がよいことを示す。

[0142] (アイゾット衝撃強度)

アイゾット衝撃強度は、前記射出成形により得られる平板状の成形体を用い、AST

M D-256に準拠して測定した(試験片形状:1/4インチ、ノッチ付き、測定温度:23℃、サンプル数5の平均値、単位:kJ/m²)。

[0143] (発泡倍率の評価)

熱可塑性ポリエステル樹脂組成物非発泡成形体の比重を測定したのち、シンシナティーミラクロン社製CMT-45で押出發泡成形し、得られた平板状成形体(熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の発泡成形体)の比重を測定し、その測定値をもとに次式により発泡倍率を算出した。

発泡倍率=(熱可塑性ポリエステル樹脂組成物非発泡成形体の比重)/(熱可塑性ポリエステル樹脂組成物の発泡成形体の比重)

[0144] なお、発泡成形条件を以下に示す。

[0145] (発泡成形条件)

成形温度:C1=230℃、C2=260℃、C3=260℃、アダプター=250℃、ダイス=230℃

スクリー回転数:10rpm

吐出量:10kg/hr

ダイス:5mm×180mm

[0146] (発泡成形体の表面性の評価)

得られた発泡成形体の表面性については、外観性を目視観察し、以下の基準で評価した。

A:表面の凹凸がほとんど見られず、外観がすぐれているもの。

B:表面の凹凸が見られるが、あまり目立たないもの。

C:表面の凹凸が多く見られ、外観がややわるいもの。

D:表面の凹凸がはなはだしく、外観がわるいもの。

[0147] (合成例)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の懸濁重合体懸濁液の合成例1、懸濁重合体を被覆するために用いる乳化重合体ラテックスの合成例2、3および4、懸濁重合体の表面に乳化重合体を被覆した増粘剤試料の合成例5、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤の乳化重合法による合成例6、ポリ乳酸系樹脂用増粘剤の製造のため

の重合体粒子の懸濁液の合成例7、重合体粒子を被覆するために用いる重合体粒子のラテックスの合成例8、9および10、重合体粒子の表面に重合体粒子を被覆した増粘剤の合成例11、ポリ乳酸系樹脂用増粘剤の乳化重合法による合成例12、コア-シェル型グラフト共重合体の合成例13、14を以下に示す。

[0148] (合成例1)懸濁重合体懸濁液の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、第三リン酸カルシウム0.6部、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム0.005部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を40℃に昇温した。次いでLPO1.0部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、2EHTG0.7部のモノマー混合物を添加し、モノマーの分散粒子径が200 μ m程度となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、反応容器を60℃に昇温して3時間重合を行い、さらに80℃に昇温して2時間攪拌して重合を完結させ、重合体固形分濃度35重量%の懸濁重合体懸濁液を得た。重合転化率は99.6%であり、体積平均粒子径は200 μ mであった。また懸濁重合体粒子のガラス転移温度は74℃であり、重量平均分子量は52000であった。

[0149] (合成例2)乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水220部、ホウ酸0.3部、炭酸ナトリウム0.03部、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム0.09部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.09部、EDTA・2Na塩0.006部、および硫酸第一鉄7水塩0.002部を仕込み、窒素置換後、80℃に昇温した。これにMMA25部、ALMA0.1部、 t -ブチルヒドロパーオキシド0.1部よりなるモノマー混合物のうち25%を一括して仕込み、45分間重合を行った。続いてこの混合液の残り75%を1時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、この間に0.2重量部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の体積平均粒子径は、0.16 μ mであり、重合転化率は98.0%であった。続いて、得られた架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で80℃に保ち、過硫酸カリウム0.1部を添加した後、BA41部、ST9部、ALMA1部のモノマー混合液を5時間にわたって連続追加した。この間に

オレイン酸カリウム0.1部を3回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05部添加し、2時間保持した。得られた重合体の体積平均粒子径は $0.23\mu\text{m}$ であり、重合転化率は99.0%であった。続いて、得られた上記ゴム状重合体ラテックスを 80°C に保ち、過硫酸カリウム0.02部を添加した後、MMA24部、BA1部、 α -ブチルメルカプタン0.1部の混合液を1時間にわたって連続追加した。モノマー混合液の追加終了後1時間保持し、体積平均粒子径が $0.25\mu\text{m}$ の多層構造を持つ乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)を得た。なお、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(A)のビカット軟化温度は 88°C であった。

[0150] (合成例3) 乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1部、および過硫酸カリウム0.03部を仕込み、窒素置換後、 65°C に昇温した。これにMMA84部、およびBA16部よりなるモノマー混合物を4時間かけて加えた後、1時間加熱攪拌を続け、重合反応を完結させた。その後、BA11部およびMMA9部よりなるモノマー混合物を1時間かけて加えた後、さらに1.5時間 65°C で重合を実施し、体積平均粒子径が $0.08\mu\text{m}$ 、ビカット軟化温度が 93°C の乳化重合グラフト共重合体ラテックス(B)を得た。

[0151] (合成例4) 乳化重合体ラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、オレイン酸ソーダ1.5部、硫酸第一鉄0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部、第三リン酸カルシウム0.2部、ブタジエン76部、ST24部、ジビニルベンゼン1.0部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部を仕込み 50°C で15時間重合させ、重合転化率99%、体積平均粒子径 $0.07\mu\text{m}$ のゴムラテックス(a)を調製した。上記ゴムラテックス(a)180部(固形分60部)、蒸留水200部、硫酸第一鉄0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を混合し、 60°C でST30部、ヒドロキシエチルメタクリレート3部、クメンハイドロパーオキサイド0.2部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、 60°C でST5部、メチルメタクリレート2部、クメンハイドロパー

オキサイド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、体積平均粒子径が $0.16\mu\text{m}$ 、ビカット軟化温度が 81°C の乳化重合グラフト共重合体ラテックス(C)を調製した。

[0152] (合成例5)被覆重合体(増粘剤)試料

合成例1で得られた懸濁重合体懸濁液300部(固形分100部)を、 80°C に調整した後、攪拌下で、合成例2で得られた乳化重合体ラテックス(A)16部(固形分5部)、15重量%硫酸ナトリウム水溶液2部の順で滴下した。その後、攪拌下で 95°C まで昇温し熱処理操作を実施した。

[0153] 遠心脱水機を用いて濾過し、得られた重合体の粒子を水洗し、流動乾燥機により 50°C で1時間乾燥させて白色粉末状の増粘剤試料(1)を得た。

[0154] (合成例6)乳化重合法による増粘剤の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ0.5部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を 70°C に昇温した。次いで過硫酸カリウム0.2部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、および2EHTG0.7部の混合物を4時間にわたって連続添加した。添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、乳化重合体ラテックスを得た。重合転化率は99.6%であった。得られた乳化重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、 90°C まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた乳化重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により 50°C で15時間乾燥させて重量平均分子量が52000の乳化重合体試料(41)を得た。

[0155] (合成例7)重合体粒子の懸濁液の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に、蒸留水200部、第三リン酸カルシウム0.6部、 α -オレフィンスルホン酸ナトリウム0.005部を投入した。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を 40°C に昇温した。次いでLPO1.0部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、2EHTG0.7部のモノマー混合物を添加し、モノマーの分散粒子径が $200\mu\text{m}$ 程度となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、反応容器を 60°C に昇温して3時間重合を行い、さらに 80°C

に昇温して2時間攪拌して重合を完結させ、重合体固形分濃度35重量%の重合体懸濁液を得た。重合転化率は99.6%であり、体積平均粒子径は $200\mu\text{m}$ であった。また懸濁重合体粒子のガラス転移温度は 74°C であり、重量平均分子量は52000であった。

[0156] (合成例8) 重合体粒子のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水220部、ホウ酸0.3部、炭酸ナトリウム0.03部、N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム0.09部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.09部、EDTA・2Na塩0.006部、および硫酸第一鉄7水塩0.002部を仕込み、窒素置換後、 80°C に昇温した。これにMMA25部、ALMA0.1部、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド0.1部よりなるモノマー混合物のうち25重量%を一括して仕込み、45分間重合を行った。続いてこの混合液の残り75重量%を1時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、この間に0.2部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた最内層架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の体積平均粒子径は、 $0.16\mu\text{m}$ であり、重合転化率は98.0%であった。続いて、得られた架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で 80°C に保ち、過硫酸カリウム0.1部を添加した後、BA41部、ST9部、ALMA1部のモノマー混合液を5時間にわたって連続追加した。この間にオレイン酸カリウム0.1部を3回に分けて添加した。モノマー混合液の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05部添加し、2時間保持した。得られたゴム状重合体の体積平均粒子径は $0.23\mu\text{m}$ であり、重合転化率は99.0%であった。続いて、得られた上記ゴム状重合体ラテックスを 80°C に保ち、過硫酸カリウム0.02部を添加した後、MMA24部、BA1部、*t*-ドデシルメルカプタン0.1部の混合液を1時間にわたって連続追加した。モノマー混合液の追加終了後1時間保持し、体積平均粒子径が $0.25\mu\text{m}$ の多層構造を持つ乳化重合グラフト共重合体ラテックス(X)を得た。なお、乳化重合グラフト共重合体ラテックス(X)のビカット軟化温度は 88°C であった。

[0157] (合成例9) 重合体粒子のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸ナト

リウム1部、および過硫酸カリウム0.03部を仕込み、窒素置換後、65℃に昇温した。これにMMA84部、およびBA16部よりなるモノマー混合物を4時間かけて加えた後、1時間加熱攪拌を続け、重合反応を完結させた。その後、BA11部およびMMA9部よりなるモノマー混合物を1時間かけて加えた後、さらに1.5時間65℃で重合を実施し、体積平均粒子径が0.08 μm 、ビカット軟化温度が93℃の乳化重合体ラテックス(Y)を得た。

[0158] (合成例10) 重合体粒子のラテックスの調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、オレイン酸ソーダ1.5部、硫酸第一鉄0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.2部、第三リン酸カルシウム0.2部、ブタジエン76部、ST24部、ジビニルベンゼン1.0部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド0.1部を仕込み50℃で15時間重合させ、重合転化率99%、体積平均粒子径0.07 μm のゴムラテックス(a)を調製した。上記ゴムラテックス(a)180部(固形分60部)、蒸留水200部、硫酸第一鉄0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.1部を混合し、60℃でST30部、ヒドロキシエチルメタクリレート3部、クメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を連続添加し、内層シェルを調製した。内層シェル重合終了後、60℃でST5部、メチルメタクリレート2部、クメンハイドロパーオキシド0.2部の混合液を連続添加し、外層シェルを調製し、体積平均粒子径が0.16 μm 、ビカット軟化温度が81℃の乳化重合グラフト共重合体ラテックス(Z)を調製した。

[0159] (合成例11) 増粘剤:被覆重合体試料の調製

合成例7で得られた重合体懸濁液300部(固形分100部)を、80℃に調整した後、攪拌下で、合成例8で得られた乳化重合グラフト共重合体ラテックス(X)16部(固形分5部)、15重量%硫酸ナトリウム水溶液2部の順で滴下した。その後、攪拌下で95℃まで昇温し熱処理操作を実施した。

[0160] 遠心脱水機を用いて濾過し、得られた重合体粒子を水洗し、流動乾燥機により50℃で1時間乾燥させて白色粉末状の増粘剤試料(42)を得た。

[0161] (合成例12) 乳化重合法による増粘剤の調製

攪拌機および冷却器付きの反応器に蒸留水200部、ジオクチルスルホコハク酸エステルソーダ0.5部を入れた。次いで容器内を窒素で置換した後、攪拌しながら反応器を70℃に昇温した。次いで過硫酸カリウム0.2部を添加し15分間攪拌した後、GMA40部、MMA45部、BA15部、および2EHTG0.7部の混合物を4時間にわたって連続添加した。添加終了後更に1時間攪拌し、そののち冷却して、乳化重合体ラテックスを得た。重合転化率は99.6%であった。得られた乳化重合体ラテックスを塩化カルシウム水溶液で塩析凝固させ、90℃まで昇温熱処理したのちに、遠心脱水機を用いて濾過し、得られた乳化重合体の脱水ケーキを水洗し、平行流乾燥機により50℃で15時間乾燥させて重量平均分子量が52000、体積平均粒子径が0.08 μm の乳化重合体試料(82)を得た。

[0162] (合成例13) コアーシェル型グラフト共重合体の調製

蒸留水200部、オレイン酸ナトリウム1.5部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、第三リン酸カリウム0.2部、ブタジエン100部、ジビニルベンゼン0.5部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド0.1部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で15時間重合させ、重合転化率99%、平均粒子径0.08 μm 、ガラス転移温度-90℃のゴムラテックス(R1-1)を得た。

[0163] 次いで、前記ゴムラテックス(R1-1)7部(固形分)、蒸留水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.0017部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.17部、第三リン酸カリウム0.17部、ブタジエン93部、ジビニルベンゼン0.45部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド0.085部を、攪拌機付き耐圧重合容器に仕込み、50℃で重合させ、重合開始から6時間、12時間、18時間、および24時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.3部を添加し、30時間経過後、重合転化率99%、平均粒子径0.21 μm 、ガラス転移温度-90℃のゴムラテックス(R1-2)を得た。

[0164] さらに、前記ゴムラテックス(R1-2)150部(固形分50部)、蒸留水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を混合した後、昇温して混合物の内温を70℃にした。そ

ののち、MMA45部、ST5部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を4時間にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.23 μm のグラフト共重合体ラテックス(G1-1)を得た。

[0165] 得られたグラフト共重合体ラテックス(G1-1)を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(I)を得た。

[0166] (合成例14)コア-シェル型グラフト共重合体の調製

蒸留水200部、オレイン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.005部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.2部、第三リン酸カリウム0.2部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA99部、ジビニルベンゼン1部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を50°Cで10時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.5部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.08 μm 、ガラス転移温度-43°Cのゴム状重合体を含むゴムラテックス(R2-1)を得た。

[0167] 次いで、前記ゴムラテックス(R2-1)5部(固形分)、蒸留水190部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.0019部、EDTA・2Na塩0.0048部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.19部、第三リン酸カリウム0.19部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、BA94.05部、ジビニルベンゼン0.95部およびジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド0.095部の混合液を50°Cで9.5時間かけて連続添加し、重合開始から2.5時間、5時間、7.5時間経過後に、それぞれオレイン酸ナトリウム0.2部を添加し、後重合1時間の後、重合転化率99%、平均粒子径0.22 μm 、ガラス転移温度-43°Cのゴムラテックス(R2-2)を得た。

[0168] 前記ゴムラテックス(R2-2)180部(固形分60部)、蒸留水200部、硫酸第一鉄($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)0.002部、EDTA・2Na塩0.004部、ホルムアルデヒドスルフォキシル酸ナトリウム0.1部を、攪拌機付き重合容器に仕込み、混合したのち、昇温して混合物の内温を70°Cにした。その後、MMA36部、エチルアクリレート4部およびクメンハイドロパーオキサイド0.1部の混合液を2時間30分にわたって連続添加し、1時間の後重合を行って平均粒子径0.24 μm のグラフト共重合体ラテックス(G2-1)を得

た。

[0169] 得られたグラフト共重合体ラテックス(G2-1)を硫酸で凝固させ、熱処理、脱水処理および乾燥処理に供し、粉末状のグラフト共重合体(V)を得た。

[0170] (実施例1)

合成例5で得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料(1)5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、前記方法に従って、耐ドローダウン性、成形体の表面性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0171] (実施例2～8)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2EHTGの添加量を0.7部として得られる重量平均分子量を50000～60000程度に調整し、表1に示したようにGMAおよびGAの組成比を変更して懸濁重合体を製造した以外は、合成例5と同様の方法により増粘剤試料(2)～(8)を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、実施例1と同様の方法により、耐ドローダウン性、成形体の表面性の評価を行った。結果を表1に示す。

[0172] [表1]

表 1

実施例番号	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
増粘剤試料番号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	16	25	—	55	90	100
		GA	—	—	40	—	—	—
		MMA	56	50	45	30	7	—
		BA	28	25	15	15	3	—
評価結果	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	重合転化率 (%)		99.6	99.9	99.7	99.8	99.9	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量		52000	58000	57000	55000	58000	58000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)		200	195	205	205	190	205
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)		74	60	61	63	78	79
	耐ドローダウン性 (cm)		38	16	24	28	45	50
	成形体の表面光沢 (%)		89.4	92.1	91.4	90.2	86.4	85.1

[0173] 表1の結果より、実施例1～8では、良好な耐ドローダウン性、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

[0174] (実施例9～16)

熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2EHTGの添加量を0.5部として得られる重量平均分子

量を70000程度に調整し、表2に示したようにGMAの組成比を変更して懸濁重合体を製造した以外は、合成例5と同様の方法により増粘剤試料(9)～(16)を得た。得られた熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤試料5部をポリエチレンテレフタレート100部に配合し、実施例1と同様の方法により耐ドロダウン性、更に前記方法に従って成形体の透明性の評価を行った。結果を表2に示す。

[0175] [表2]

表 2

実施例番号	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
増粘剤試料番号	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)
組成(部)	懸濁重合体組成	GMA	16	19	38	44	58	90
		MMA	3	1	2	—	—	—
		ST	81	80	67	56	42	—
		α MST	—	—	—	—	—	10
重合開始剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合転化率(%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
懸濁重合体の体積平均粒子径(μ m)	305	310	320	275	300	280	290	275
懸濁重合体のガラス転移温度($^{\circ}$ C)	96	94	93	91	89	87	84	92
懸濁重合体の屈折率	1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
耐ドローダウン性(cm)	17	24	26	30	34	36	41	44
全光線透過率(%)	89.1	89.0	89.7	88.9	88.4	87.8	86.9	72.9
曇価(%)	1.8	1.4	1.0	4.6	4.7	4.9	8.0	32.0

[0176] 表2の結果より、懸濁重合体の屈折率が本発明の好ましい範囲内である実施例9～15では、良好な耐ドローダウン性、成形体の透明性を有する組成物が得られることがわかる。また、屈折率が1.52の実施例16では、耐ドローダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の透明性が他より劣る結果であった。

[0177] (実施例17～23)

GMA40部に固定し、表3に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EH
TGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変
更した増粘剤試料(17)～(23)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同
様の方法により耐ドロダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表3
に示す。

[0178] [表3]

表 3

実施例番号	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23
増粘剤試料番号	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	40	40	40	40
		MMA	45	45	45	45	45
		BA	15	15	15	15	15
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	0.5	0.1
評価結果	連鎖移動剤	2EHTG	3.0	0.5	0.3	0.1	—
	重合転化率(%)		99.8	99.7	99.8	99.9	99.6
	懸濁重合体の 重量平均分子量		900	72000	145000	187000	290000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径(μm)		205	190	190	200	185
	懸濁重合体の ガラス転移温度(℃)		66	74	75	75	76
	耐ドロダウン性(cm)		42	35	31	27	21
成形体の表面光沢(%)			76.3	89.4	90.2	91.4	92.2
			—	—	—	—	—

[0179] 表3の結果より、増粘剤試料(18)～(22)のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例18～22では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。なお、重量平均分子量が450000の実施例23では、耐ドロダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、重量平均分子量が900の実施例17では、耐ドロダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0180] (実施例24～31)

GMA16部に固定し、表4に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EH TGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(24)～(31)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表4に示す。

[0181] [表4]

表 4

実施例番号	実施例 24	実施例 25	実施例 26	実施例 27	実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
増粘剤試料番号	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)
組成(部)	懸濁重合体 組成	16	16	16	16	16	16	16
		64	64	64	64	64	64	64
		20	20	20	20	20	20	20
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2
評価結果	連鎖移動剤	2EHTG	10	0.7	0.5	0.3	0.1	—
	重合転化率(%)	99.9	99.8	99.8	99.8	99.9	99.7	99.7
	懸濁重合体の 重量平均分子量	900	50000	71000	143000	190000	287000	430000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径(μm)	185	200	195	200	195	185	195
	懸濁重合体の ガラス転移温度(℃)	65	73	73	74	74	75	76
	耐ドローダウン性(cm)	28	24	24	23	22	21	10
	成形体の表面光沢(%)	82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6

[0182] 表4の結果より、増粘剤試料(25)～(30)のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例25～30では、良好な耐ドローダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が430000の実施例31では、耐ドローダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均

分子量が900の実施例24では、耐ドロダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0183] (実施例32～38)

GMA90部に固定し、表5に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EH TGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(32)～(38)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表5に示す。

[0184] [表5]

表 5

実施例番号	実施例 32	実施例 33	実施例 34	実施例 35	実施例 36	実施例 37	実施例 38
増粘剤試料番号	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3
評価結果	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	0.5	0.1
	連鎖移動剤	2EHTG	10	0.5	0.3	0.1	—
	重合転化率(%)		99.8	99.9	99.8	99.9	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量	900	58000	143000	190000	287000	430000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径(μm)	190	190	185	195	180	195
耐ドローダウン性(%)	懸濁重合体の ガラス転移温度(℃)	66	76	77	77	78	79
	耐ドローダウン性(cm)	48	45	23	22	21	17
	成形体の表面光沢(%)	78.6	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6

[0185] 表5の結果より、増粘剤試料(33)～(37)のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例33～37では、良好な耐ドローダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が430000の実施例38では、耐ドローダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実施例32では、耐ドローダウン性を向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0186] (実施例39, 40および比較例1)

GMA40部に固定し、表6に示すように懸濁重合体のガラス転移温度を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、ガラス転移温度を変更した増粘剤試料(39)、(40)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例1と同様の方法により耐ドロダウン性、更に前記評価方法に従って熱融着性の評価を行った。結果を表6に示す。

[0187] [表6]

表 6

実施例番号			実施例 39	実施例 40	比較例 1
増粘剤試料番号			(1)	(39)	(40)
組成 (部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	40	40
		MMA	45	40	20
		BA	15	20	40
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0
	連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7
評価結果	重合転化率 (%)		99.6	99.8	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量		52000	55000	54000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)		200	200	205
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)		74	66	55
	耐ドロダウン性 (cm)		38	37	37
	熱融着温度 ($^{\circ}\text{C}$)		110	100	85

[0188] 表6の結果より、実施例39, 40のように、懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲内である場合は、良好な耐ドロダウン性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例1のように懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲をこえて低い増粘剤試料(40)を使用した場合には、耐ドロダウン性は良好であるものの、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

[0189] (実施例41～43および比較例2)

増粘剤成分を懸濁重合で作製した試料として合成例1で使用したものと同一ものを使用し、表7に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の種類を変更した場合、および増粘剤成分を合成例6に示すように乳化重合で作製した増粘剤試料(41)を使用した場合の、耐ドロダウン性および熱融着性の評価を実施例39と同様の方法により行った。結果を表7に示す。

[0190] [表7]

表 7

実施例番号		実施例 41	実施例 42	実施例 43	比較例 2
増粘剤試料番号		(1)	—	—	(41)
増粘剤試料の ガラス転移温度 (°C)		74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類		(A)	(B)	(C)	—
被覆するための 乳化重合体試料の ピカット軟化温度 (°C)		88	93	81	—
乳化重合体の被覆量 (部)		5	5	5	—
評価 結果	耐ドロダウン性 (cm)	38	37	37	29
	熱融着温度 (°C)	110	115	100	70

[0191] 表7の結果より、実施例41～43のように、懸濁重合で作製した増粘剤成分を被覆する乳化重合体の種類が本発明の好ましい範囲内である場合は、良好な耐ドロダウン性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例2のように増粘剤成分を乳化重合で作製した増粘剤試料(41)を使用した場合では、耐ドロダウン性および熱融着性が低下することがわかる。この耐ドロダウン性の低下は熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解によるものと考えられる。また、表面を被覆されていない場合は、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

[0192] (実施例44～50および比較例3～5)

熱可塑性ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレートを使用し、増粘剤成分を懸濁重合で作製した試料として実施例1で使用したものと同一ものを使用し、表8に

示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の量を変更した場合の、耐ドロダウン性および熱融着性の評価を実施例39と同様の方法により行った。結果を表8に示す。

[0193] [表8]

表 8

実施例番号	実施例 44	実施例 45	実施例 46	実施例 47	実施例 48	実施例 49	実施例 50	比較例 3	比較例 4	比較例 5
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
懸濁重合体の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)	(A)
乳化重合体の被覆量 (部)	0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
評価結果	38	37	37	35	33	31	30	38	38	25
耐ドロダウン性 (cm)										
熱融着温度 (°C)	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110

[0194] 表8の結果より、実施例44～50のように、増粘剤成分である懸濁重合体の表面を被覆する乳化重合体の量が本発明の範囲内である場合は、良好な耐ドローダウン性およびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例3、4のように被覆する乳化重合体の量が本発明の範囲を超えて少ない場合では、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。また、比較例5のように被覆する乳化重合体の量が本発明の範囲を超えて多い場合では、耐ドローダウン性が低下することがわかる。この耐ドローダウン性の低下は熱可塑性ポリエステル樹脂の加水分解によるものと考えられる。

[0195] (実施例51～56および比較例6～8)

合成例5で得られた増粘剤試料(1)を、表9に示した配合比率で熱可塑性ポリエステル樹脂とブレンドし、実施例1と同様の方法により耐ドローダウン性および成形体の表面性の評価を行った。結果を表9に示す。

[0196] [表9]

表 9

実施例番号	実施例 51	実施例 52	実施例 53	実施例 54	実施例 55	実施例 56	比較例 6	比較例 7	比較例 8
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
重合体試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
耐ドロダウン性 (cm)	27	33	52	76	90	115	7	8	140
成形体の表面光沢 (%)	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	—	—	36.8
評価結果									

[0197] 表9の結果より、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲内である実施例51～56では、良好な耐ドロダウン性および成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲よりも少ない比較例6、7で

は、十分な耐ドローダウン性が得られず、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、配合比率が本発明の範囲よりも多い比較例8では、成形体の表面光沢が悪化することがわかる。

[0198] (実施例57～62および比較例9, 10)

実施例1で用いた増粘剤試料(1)の熱可塑性ポリエステル樹脂への配合比率をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、実施例1で用いた増粘剤試料(1)の熱可塑性ポリエステル樹脂100部に対する配合比率を表10に記載のようにして成形体を得、前記の評価方法により発泡性、表面性の評価を行った。発泡剤としては、アゾジカーボンアミド(以下、ADCA)を0.5部用いた。結果を、増粘剤試料の量が0.05部、60部の比較例9、10と比較して表10に示す。

[0199] [表10]

表 10

実施例番号	実施例 57	実施例 58	実施例 59	実施例 60	実施例 61	実施例 62	比較例 9	比較例 10
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
増粘剤試料部数 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0.05	60
ADCA部数 (部)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価結果	A	A	A	A	B	B	D	C
発泡倍率 (倍)	1.3	1.5	2.0	3.4	3.2	2.4	1.0	1.1
成形体の表面性	A	A	A	A	B	B	D	C

[0200] 表10の結果より、本発明の範囲で増粘剤試料(1)を配合した組成物は、良好な発泡性を示しているが、比較例9のように本発明の範囲をこえて配合比率を減らした場合には、十分な発泡性が得られず、良好な成形体の表面性が得られないことがわかる。また、比較例10のように本発明の範囲をこえて配合比率を増やした場合には、成形体の表面性が低下することがわかる。

[0201] (実施例63～69および比較例11, 12)

発泡剤(ADCA)の熱可塑性ポリエステル樹脂への配合比率をかえた場合の発泡性の違いについて評価するために、ADCAの熱可塑性ポリエステル樹脂100部に対する配合比率を表11に記載のようにして成形体を得、発泡性、表面性の評価を行った。増粘剤としては、実施例1で用いた増粘剤試料(1)を5部用いた。結果をADCAの量が0.05部、22部の比較例11、12と比較して表11に示す。

[0202] [表11]

表 11

実施例番号	実施例 63	実施例 64	実施例 65	実施例 66	実施例 67	実施例 68	実施例 69	比較例 11	比較例 12
増粘剤試料番号	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)
増粘剤試料部数 (部)	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ADCA部数 (部)	0.1	0.2	0.4	1.0	4.0	8.0	15	0.05	22
評価結果	1.2	1.3	1.6	2.0	2.2	2.2	1.3	1.0	1.2
	A	A	A	A	A	B	B	A	D

[0203] 表11の結果より、本発明の範囲で発泡剤を配合した組成物は、良好な発泡性を示しているが、比較例11のように本発明の範囲をこえて配合部数を減らした場合には、十分な発泡性が得られないことがわかる。また、比較例12のように本発明の範囲をこえて配合部数を増やした場合には、成形体の表面性が悪化することがわかる。

[0204] (実施例70)

合成例11で得られた増粘剤試料(42)3部をポリ乳酸100部に配合し、前記方法に従って、MFI、成形体の表面性の評価を行った。結果を表12に示す。

[0205] (実施例71～77)

増粘剤として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2 EHTGの添加量を0.7部として得られる重量平均分子量を50000～60000程度に調整し、表12に示したようにGMAおよびGAの組成比を変更して懸濁重合体粒子を製造した以外は、合成例5と同様の方法により増粘剤試料(43)～(49)を得た。得られた増粘剤試料3部をポリ乳酸100部に配合し、実施例70と同様の方法により、MFI、成形体の表面性の評価を行った。結果を表12に示す。

[0206] [表12]

表 12

実施例番号	実施例 70	実施例 71	実施例 72	実施例 73	実施例 74	実施例 75	実施例 76	実施例 77
増粘剤試料番号	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)	(49)
組成(部)	GMA	10	16	25	—	55	90	100
	GA	—	—	—	40	—	—	—
	MMA	45	56	50	45	30	7	—
	BA	15	30	25	15	15	3	—
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
重合転化率 (%)	99.6	99.9	99.7	99.8	99.9	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の 重量平均分子量	52000	58000	57000	55000	52000	59000	58000	58000
懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)	200	195	205	205	210	195	190	205
懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	74	60	61	63	64	75	78	79
MFI (g/10min)	7.8	17.0	11.9	15.0	7.9	7.6	4.0	3.1
成形体の表面光沢 (%)	89.4	92.1	91.4	90.2	89.2	87.6	86.4	85.1

[0207] 表12の結果より、実施例70～77では、良好なMFI、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

[0208] (実施例78～85)

増粘剤として、重合開始剤であるLPOの添加量を1.0部とし、連鎖移動剤である2EHTGの添加量を0.5部として得られる重量平均分子量を70000程度に調整し、

表13に示したようにGMAの組成比を変更して懸濁重合体粒子を製造した以外は、合成例5と同様の方法により増粘剤試料(50)～(57)を得た。得られた増粘剤試料3部をポリ乳酸100部に配合し、実施例70と同様の方法によりMFI、成形体の表面性の評価を行った。結果を表13に示す。

[0209] [表13]

実施例番号	実施例 78	実施例 79	実施例 80	実施例 81	実施例 82	実施例 83	実施例 84	実施例 85
増粘剤試料番号	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)
組成(部)	GMA	10	16	19	31	38	44	58
	MMA	8	3	1	2	2	—	—
	ST	82	81	80	67	60	56	42
	αMST	—	—	—	—	—	—	10
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
連鎖移動剤	2EHTG	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
重合転化率(%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8	99.8
懸濁重合体の重量平均分子量	68000	67000	70000	72000	72000	69000	68000	68000
懸濁重合体の体積平均粒子径(μm)	305	310	320	275	300	280	290	275
懸濁重合体のガラス転移温度(℃)	96	94	93	91	89	87	84	92
懸濁重合体の屈折率	1.57	1.57	1.57	1.56	1.56	1.56	1.55	1.52
MF I (g/10min)	15.2	11.9	11.2	10.0	8.0	7.8	6.6	6.0
成形体の表面光沢(%)	93.5	93.0	92.4	91.3	90.8	90.0	88.2	87.2

[0210] 表13の結果より、実施例78～85では、良好なMFI、成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。

[0211] (実施例86～92)

GMA40部に固定し、表14に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EHTGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(58)～(64)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例70と同様の方法によりMFIおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表14に示す。

[0212] [表14]

表 14

実施例番号	実施例 86	実施例 87	実施例 88	実施例 89	実施例 90	実施例 91	実施例 92
増粘剤試料番号	(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	40	40	40	40
		MMA	45	45	45	45	45
		BA	15	15	15	15	15
重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
連鎖移動剤	2EHTG	3.0	0.5	0.3	0.1	—	—
重合転化率 (%)	99.8	99.7	99.8	99.9	99.6	99.7	99.8
懸濁重合体の 重量平均分子量	900	72000	145000	187000	290000	370000	450000
懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)	205	190	190	200	185	200	205
懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	66	74	75	75	76	77	77
懸濁重合体の 屈折率	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
MFI (g/10min)	5.5	8.0	9.0	11.0	13.1	15.2	23.0
成形体の表面光沢 (%)	76.3	89.4	90.2	91.4	92.2	92.6	—

[0213] 表14の結果より、増粘剤試料(59)～(63)のように懸濁重合体の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例87～91では、良好なMFIおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。なお、重量平均分子量が450000の実施例92では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また、重量平均分子量が900の実施例86では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0214] (実施例93～100)

GMA16部に固定し、表15に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EHTGの添加量を変更した以外は、合成例5と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(65)～(72)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例70と同様の方法によりMFIおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表15に示す。

[0215] [表15]

表 15

実施例番号	実施例 93	実施例 94	実施例 95	実施例 96	実施例 97	実施例 98	実施例 99	実施例 100
増粘剤試料番号	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA MMA BA	16	16	16	16	16	16
			64	64	64	64	64	64
			20	20	20	20	20	20
重合開始剤	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
連鎖移動剤	10	0.7	0.5	0.3	0.1	—	—	—
重合転化率(%)	99.9	99.8	99.8	99.9	99.9	99.7	99.6	99.7
懸濁重合体の 重量平均分子量	900	50000	71000	143000	190000	287000	370000	430000
懸濁重合体の 体積平均粒子径(μm)	185	200	195	200	195	185	200	195
懸濁重合体の ガラス転移温度(°C)	1.0	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7
MFI (g/10min)	28	24	24	23	22	21	17	10
成形体の表面光沢(%)	82.4	91.1	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	—

[0216] 表15の結果より、増粘剤試料(66)～(71)のように懸濁重合体粒子の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例94～99では、良好なMFIおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が430000の実施例100では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実

施例93では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0217] (実施例101～107)

GMA90部に固定し、表16に示すように重合開始剤LPO、および連鎖移動剤2EHTGの添加量を変更した以外は、合成例11と同様の方法により、重量平均分子量を変更した増粘剤試料(73)～(79)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例70と同様の方法によりMFIおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表16に示す。

[0218] [表16]

表 16

実施例番号	実施例 101	実施例 102	実施例 103	実施例 104	実施例 105	実施例 106	実施例 107
増粘剤試料番号	(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)	(79)
組成(部)	懸濁重合体 組成	GMA	90	90	90	90	90
		MMA	7	7	7	7	7
		BA	3	3	3	3	3
重合開始剤	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	0.2	0.1
連鎖移動剤	10	0.5	0.3	0.1	—	—	—
重合転化率 (%)	99.8	99.9	99.8	99.9	99.6	99.5	99.8
懸濁重合体の 重量平均分子量	900	58000	143000	190000	287000	370000	430000
懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)	190	190	185	195	180	190	195
懸濁重合体の ガラス転移温度 (℃)	66	76	77	77	78	78	79
MFI (g/10min)	3.5	4.0	12.2	12.8	13.1	15.2	24.0
成形体の表面光沢 (%)	78.6	91.4	91.2	91.4	91.2	92.6	—

表16の結果より、増粘剤試料(74)～(78)のように懸濁重合体粒子の重量平均分子量が本発明の好ましい範囲内である実施例102～106では、良好なMFIおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。ただし、重量平均分子量が430000の実施例107では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることができなかった。また重量平均分子量が900の実施例101では、MFIを向上させる効果はあるものの、成形体の表面光沢が他より劣る結果であった。

[0219] (実施例108, 109および比較例13)

GMA40部に固定し、表17に示すように懸濁重合体粒子のガラス転移温度を変更した以外は、合成例11と同様の方法により、ガラス転移温度を変更した増粘剤試料(80)、(81)を得た。得られた増粘剤試料を用いて、実施例70と同様の方法によりMFI、更に前記評価方法に従って熱融着性の評価を行った。結果を表17に示す。

[0220] [表17]

表 1 7

実施例番号			実施例 108	実施例 109	比較例 13
増粘剤試料番号			(42)	(80)	(81)
組成 (部)	懸濁重合体 組成	GMA	40	40	40
		MMA	45	40	20
		BA	15	20	40
	重合開始剤	LPO	1.0	1.0	1.0
評価 結果	連鎖移動剤	2EHTG	0.7	0.7	0.7
	重合転化率 (%)		99.6	99.8	99.8
	懸濁重合体の 重量平均分子量		52000	55000	54000
	懸濁重合体の 体積平均粒子径 (μm)		200	200	205
	懸濁重合体の ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)		74	66	55
	MFI (g/10min)		7.7	7.8	7.8
	熱融着温度 ($^{\circ}\text{C}$)		110	100	85

[0221] 表17の結果より、実施例108, 109のように、懸濁重合体粒子のガラス転移温度が本発明の範囲内である場合は、良好なMFIおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例13のように懸濁重合体のガラス転移温度が本発明の範囲をこえて低い増粘剤試料(81)を使用した場合では、MFIは良好であるものの、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

[0222] (実施例110～112および比較例14)

懸濁重合体粒子として合成例7で使用したものと同一ものを使用し表18に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体試料の種類を変更して増粘剤試料を調製した場合、および増粘剤成分を合成例12に示すように乳化重合法で作製した増粘剤試料(82)を使用した場合の、MFIおよび熱融着性の評価を実施例108と同様の方法により行った。結果を表18に示す。

[0223] [表18]

表 18

実施例番号	実施例 110	実施例 111	実施例 112	比較例 14
増粘剤試料番号	(42)	—	—	(82)
増粘剤試料の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(X)	(Y)	(Z)	—
乳化重合体試料の体積平均 粒子径 (μm)	0.25	0.08	0.16	0.08
被覆するための 乳化重合体試料の ビカット軟化温度 (°C)	88	93	81	—
乳化重合体の被覆量 (部)	5	5	5	—
評価結果	MFI (g/10min)	7.7	7.8	18.0
	熱融着温度 (°C)	110	115	70

[0224] 表18の結果より、実施例110～112のように、懸濁重合体粒子を被覆する乳化重合体粒子の種類が本発明の好ましい範囲内である場合は、良好なMFIおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例14のように増粘剤を乳化重合法で作製した増粘剤試料(82)を使用した場合では、MFIおよび熱融着性が低下することがわかる。このMFIの低下はポリ乳酸系樹脂の加水分解によるものと考えられる。また、表面を被覆されていない場合は、パウダーの熱融着性が低下することがわかる。

。

[0225] (実施例113～119および比較例15～17)

ポリ乳酸系樹脂としてポリ乳酸を使用し、増粘剤試料として実施例70で使用したものに対し表19に示すように懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体粒子の量を変更した場合の、MFIおよび熱融着性の評価を実施例108と同様の方法により行った。結果を表19に示す。

[0226] [表19]

表 19

実施例番号	実施例 113	実施例 114	実施例 115	実施例 116	実施例 117	実施例 118	実施例 119	比較例 15	比較例 16	比較例 17
増粘剤試料番号	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
懸濁重合体の ガラス転移温度 (°C)	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74
被覆するための 乳化重合体試料の種類	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)	(X)
乳化重合体の被覆量 (部)	0.7	2	5	8	13	18	25	0	0.3	35
MFI (g/10min)	7.7	7.8	7.7	8.0	8.2	9.8	10.0	7.7	7.7	20.4
熱融着温度 (°C)	75	80	110	110	110	110	110	70	70	110
評価結果										

[0227] 表19の結果より、実施例113～119のように、増粘剤成分である懸濁重合体粒子の表面を被覆する乳化重合体粒子の量が本発明の範囲内である場合は、良好なMFIおよびパウダーの熱融着性を示すことがわかる。一方、比較例15、16のように被覆する乳化重合体粒子の量が本発明の範囲を外れて少ない場合では、パウダーの

熱融着性が低下することがわかる。また、比較例17のように被覆する乳化重合体粒子の量が本発明の範囲を超えて多い場合では、MFIが悪化することがわかる。このMFIの悪化はポリ乳酸の加水分解によるものと考えられる。

[0228] (実施例120～125および比較例18～20)

合成例11で得られた増粘剤試料(42)を、表20に示した配合比率でポリ乳酸とブレンドし、実施例70と同様の方法によりMFIおよび成形体の表面性の評価を行った。結果を表20に示す。

[0229] [表20]

表 20

実施例番号	実施例 120	実施例 121	実施例 122	実施例 123	実施例 124	実施例 125	比較例 18	比較例 19	比較例 20
増粘剤試料番号	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
増粘剤試料添加量 (部)	0.3	3	8	15	20	45	0	0.05	60
MFI (g/10min)	15.0	8.2	2.7	0.7	0.4	0.2	26.6	26.0	0.1
成形体の表面光沢 (%)	97.1	92.1	88.2	82.3	78.6	67.7	—	—	36.8
評価結果									

[0230] 表20の結果より、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲内である実施例120～125では、良好なMFIおよび成形体の表面性を有する組成物が得られることがわかる。一方、増粘剤試料の配合比率が本発明の範囲よりも少ない比較例18、19では、十分なMFIが得られず、成形体の表面性の評価を実施できるサンプルを得ることがで

きなかった。また、配合比率が本発明の範囲よりも多い比較例20では、成形体の表面光沢が悪化することがわかる。

[0231] (実施例126～129)

コア－シェル型グラフト共重合体として、表21に示したようにコア層／シェル層比率を変更した以外は、合成例7と同様の方法により試料(I)～(IV)を得た。得られたコア－シェル型グラフト共重合体試料10部および前記増粘剤試料(42)3部をポリ乳酸100部に配合して用いた場合の、MFI、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表21に示す。

[0232] [表21]

表 21

実施例番号	実施例 126	実施例 127	実施例 128	実施例 129
コア-シェル型グラフト共重合体	重合体試料番号	I	II	III
	コア層の含有量 (部)	50	60	70
	シェル層の含有量 (部)	50	40	30
評価結果	MFI (g/10min)	0.6	0.6	0.6
	成形体の表面光沢 (%)	82.7	82.8	82.6
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	100	115	115

[0233] 表21の結果より、試料(I)～(IV)のように、コア-シェル型グラフト共重合体のコア層／シェル層比率が本発明の好ましい範囲内である実施例126～129では、良好なMFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

[0234] (実施例130～133)

コア-シェル型グラフト共重合体として、表22に示したようにコア層／シェル層比率を変更した以外は、合成例14と同様の方法により試料(V)～(VIII)を得た。得られたコア-シェル型グラフト共重合体試料10部および増粘剤試料(42)3部をポリ乳酸1

00部に配合して用いた場合の、MFI、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表22に示す。

[0235] [表22]

表 2 2

実施例番号	重合体試料番号	実施例 130	実施例 131	実施例 132	実施例 133
コア-シェル型グラフト共重合体	重合体試料番号	V	VI	VII	VIII
	コア層の含有量 (部)	60	70	80	90
	シェル層の含有量 (部)	40	30	20	10
MFI (g/10min)		0.6	0.6	0.6	0.6
成形体の表面光沢 (%)		83.8	83.1	83.2	83.8
アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)		115	130	125	120
評価結果					

[0236] 表22の結果により、試料(V)～(VIII)のように、コア-シェル型グラフト共重合体のコア層/シェル層比率が本発明の好ましい範囲内である実施例130～133では、良好なMFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

[0237] (実施例134～138)

ポリ乳酸100部、コア－シェル型グラフト共重合体試料(VII) 10部および増粘剤試料(42)を表23に示した量で配合した場合の、MFI、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表23に示す。

[0238] [表23]

表 23

実施例番号	増粘剤		実施例 134	実施例 135	実施例 136	実施例 137	実施例 138
	増粘剤試料番号	配合量 (部)	(42)	(42)	(42)	(42)	(42)
評価結果	MFI (g/10min)		0.3	8	15	20	45
	成形体の表面光沢 (%)		0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)		84.4	83.0	80.1	77.4	71.2
			85	125	120	120	95

[0239] 表23の結果より、増粘剤試料の配合量が本発明の範囲内である実施例134～138では、良好なMFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が

得られることがわかる。

[0240] (実施例139～144)

ポリ乳酸100部、増粘剤試料(45)3部およびコア－シェル型グラフト共重合体として表24に示した量の試料(Ⅲ)を用いた場合の、MFI、成形体の表面性およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表24に示す。

[0241] [表24]

表 24

実施例番号	重合体試料番号		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	コア－シェル型グラフト共重合体	配合量(部)	139	140	141	142	143	144
			(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)	(Ⅲ)
			3	8	13	20	35	45
評価結果	MFI (g/10min)		0.6	0.7	0.4	0.3	0.2	0.1
	成形体の表面光沢 (%)		86.8	83.9	81.7	80.2	77.2	74.5
	アイゾット衝撃強度(kJ/m ²)		20	70	110	120	125	125

[0242] 表24の結果より、コア－シェル型グラフト共重合体の配合量が本発明の好ましい範囲内である実施例139～144では、良好なMFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

[0243] (実施例145～150)

ポリ乳酸100部、増粘剤試料(42)3部およびコア－シェル型グラフト共重合体として表25に示した量の試料(VII)を用いた場合の、MFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度の評価を行った。結果を表25に示す。

[0244] [表25]

表 25

実施例番号	実施例 145	実施例 146	実施例 147	実施例 148	実施例 149	実施例 150
コア-シェル型グラフト共重合体	(VII)	(VII)	(VII)	(VII)	(VII)	(VII)
重合体試料添加量 (部)	3	8	13	20	35	45
評価結果	MFI (g/10min)	0.7	0.6	0.4	0.3	0.2
	成形体の表面光沢 (%)	87.2	83.9	81.9	80.3	76.7
	アイゾット衝撃強度 (kJ/m ²)	15	85	100	125	150

[0245] 表25の結果より、コア-シェル型グラフト共重合体の配合量が本発明の好ましい範囲内である実施例145～150では、良好なMFI、成形体の表面性、およびアイゾット衝撃強度を有する組成物が得られることがわかる。

産業上の利用可能性

[0246] 本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤、及びそれを含む熱可塑性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂の押出成形、カレンダー成形、ブロー成形、射出成形、特に異型、ボード、パイプなどの押出成形における成形加工性を改良することができる。

請求の範囲

- [1] 懸濁重合により製造したガラス転移温度が60℃以上で体積平均粒子径が50～500 μm の範囲である重合体粒子100重量部を、乳化重合により製造した乳化重合体0.5～30重量部で被覆した熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤であって、前記懸濁重合により製造した重合体粒子が熱可塑性ポリエステル樹脂との反応性を有することを特徴とする、熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [2] 前記懸濁重合により製造した熱可塑性ポリエステル樹脂と反応性を有する重合体粒子が、エポキシ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシ基、イソシアナート基、酸無水物基、酸塩化物基から選ばれる1種または2種以上の反応性基を含有することを特徴とする、請求の範囲第1項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [3] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～100重量%、(b)これと共重合可能なビニルモノマー0～85重量%[(a)、(b)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が1000～40万であることを特徴とする、請求の範囲第1項または第2項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [4] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量%、(b)他の(メタ)アクリレート5～85重量%、及び(c)これらと共重合可能なビニルモノマー0～80重量%[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [5] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子が、(a)エポキシ基含有(メタ)アクリレート15～95重量%、(b)芳香族ビニルモノマー5～85重量%、及び(c)これらと共重合可能な他のモノマー0～80重量%[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量%]を重合することにより得られ、重量平均分子量が4万～15万であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [6] 懸濁重合により製造した反応性を有する重合体粒子の屈折率が1.55～1.58で

あることを特徴とする、請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

- [7] 乳化重合により製造した乳化重合体のビカット軟化温度が80℃以上であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [8] 乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート50～95重量%、炭素数2～8のアルキル基を有するアルキルメタクリレート5～50重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物60～95重量部を乳化重合し、その生成重合体ラテックスの存在下にアルキルアクリレートおよびメチルメタクリレートを除くアルキルメタクリレートより選ばれた1種以上のモノマー20～80重量%、メチルメタクリレート20～80重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%との混合物5～40重量部を合計量が100重量部になるように添加、重合することにより得られることを特徴とする、請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [9] 乳化重合により製造した乳化重合体が、メチルメタクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合してなる重合体の存在下に、アルキルアクリレート、共重合性モノマーおよび架橋性モノマーからなる混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらにアルキル(メタ)アクリレートおよび共重合性モノマーからなるモノマー混合物を重合してなる少なくとも3層構造を有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。
- [10] 乳化重合により製造した乳化重合体が、(a)ブタジエンモノマー30～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～70重量%、共重合可能なビニルモノマー0～10重量%、及び架橋性モノマー0～5重量%を含むモノマー混合物を重合して得られるブタジエン系共重合体のコア40～90重量部、(b)芳香族ビニルモノマー60～98重量%、ヒドロキシ基またはアルコキシ基を含有するアルキル(メタ)アクリレート2～40重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含むモノマー混合物を重合してなる内層シェル5～40重量部、(c)芳香族ビニルモノマー10～100重量%、

アルキル基の炭素数1～8のアルキル(メタ)アクリレート0～90重量%、及びこれらと共重合可能なビニルモノマー0～50重量%を含むモノマー混合物を重合してなる外層シェル5～20重量部[(a)、(b)、(c)を合わせて100重量部]からなるコア-シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第9項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤。

- [11] 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、請求の範囲第1項～第10項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部を配合してなる熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [12] 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、コア-シェル型グラフト共重合体1～50重量部を含有する請求の範囲第11項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [13] コア-シェル型グラフト共重合体が、ブタジエンおよび/またはアルキルアクリレートモノマー35～100重量%、芳香族ビニルモノマー0～65重量%、これらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%、および多官能性モノマー0～5重量%を含有するモノマー混合物を重合して得られるガラス転移温度が0℃以下であるゴム状重合体50～95重量部をコア層として含有し、アルキルメタクリレートモノマー10～100重量%、アルキルアクリレートモノマー0～60重量%、芳香族ビニルモノマー0～90重量%、シアン化ビニルモノマー0～25重量%、およびこれらと共重合可能なビニルモノマー0～20重量%を含有するモノマー混合物を重合して得られる重合体5～50重量部をシェル層として含有することを特徴とする、請求の範囲第12項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [14] 前記熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレンジカルボキシレート、または脂肪族ジオール若しくは環式脂肪族ジオールの少なくとも1種若しくはこれらの組合せ並びに少なくとも1種の二塩基酸から誘導される単位を含有する熱可塑性ポリエステル樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第11項～第13項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。
- [15] 前記ポリアルキレンテレフタレートが、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレングリコール若しくはシクロヘキサンジメタノール並びにイソフタル酸から誘導される単位を

含有するコポリエステルであることを特徴とする、請求の範囲第14項記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

[16] 前記熱可塑性ポリエステル樹脂が、ポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする、請求の範囲第11項～第13項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

[17] 請求の範囲第11項～第16項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる成形体。

[18] 押出成形により得られることを特徴とする、請求の範囲第17項記載の成形体。

[19] カレンダー成形により得られることを特徴とする、請求の範囲第17項記載の成形体。

[20] ブロー成形により得られることを特徴とする、請求の範囲第17項記載の成形体。

[21] 射出成形により得られることを特徴とする、請求の範囲第17項記載の成形体。

[22] 熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、請求の範囲第1項～第10項のいずれかに記載の熱可塑性ポリエステル樹脂用増粘剤0.1～50重量部、および発泡剤0.1～20重量部を配合してなる発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物。

[23] 請求の範囲第22項記載の発泡性熱可塑性ポリエステル樹脂組成物からなる発泡成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C08L67/00, C08J3/12, 9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C08J3/12-3/16, 9/04-9/14, C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1398352 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., INC.), 17 March, 2004 (17.03.04), Claims 1, 10, 16, 17; Par. No. [0033] & WO 02/090440 A1 Claims 1, 10, 16, 17; page 9, line 5 to page 10, line 8 & US 2004/143068 A1	1-23

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2005 (28.04.05)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2005 (24.05.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08L67/00, C08J3/12, 9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J3/12-3/16, 9/04-9/14, C08L67/00-67/04,

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 1398352 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 2004.03.17、請求項1、請求項10、請求項16、請求項17、段落[0033] &WO 02/090440 A1、請求項1、請求項10、請求項16、請求項17、第9頁第5行-第10頁第8行 &US 2004/143068 A1	1-23

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2005

国際調査報告の発送日

24.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3457